PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C08J 9/16, 9/00, 9/14 // (C08J 9/16, C08L 25:04)

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 98/51735

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

19. November 1998 (19.11.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/02458

(22) Internationales Anmeldedatum:

14. Mai 1997 (14.05.97)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GLÜCK, Guiscard [DE/DE]; An den Mühlwegen 11, D-55129 Mainz (DE). HAHN, Klaus [DE/DE]; Im Bügen 9, D-67281 Kirchheim (DE). KAEMPFER, Knut [DE/DE]; Petersstrasse 1, D-67065 Ludwigshafen (DE). NAEGELE, Dieter [DE/DE]; Skellstrasse 6, D-67550 Worms (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

- (54) Title: EXPANDABLE STYRENE POLYMERS CONTAINING GRAPHITE PARTICLES
- (54) Bezeichnung: GRAPHITPARTIKEL ENTHALTENDE EXPANDIERBARE STYROLPOLYMERISATE
- (57) Abstract

The invention relates to particular expandable styrene polymers containing homogeneously distributed graphite particles. Said styrene polymers can be treated to form self-extinguishing foams with a density ≤ 35 g/l.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate, die Graphitpartikel in homogener Verteilung enthalten und zu selbstverlöschenden Schaumstoffen mit einer Dichte von ≤ 35 g/l verarbeitet werden können.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
\mathbf{AT}	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
\mathbf{CG}	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	$\mathbf{z}\mathbf{w}$	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
\mathbf{CZ}	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Graphitpartikel enthaltende expandierbare Styrolpolymerisate

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft teilchenförmige, Graphitpartikel enthaltende expandierbare Styrolpolymerisate in Partikelform, ihre Herstellung sowie daraus hergestellte Schaumstoffe.

10 Polystyrolpartikelschaumstoffe sind seit langer Zeit bekannt und haben sich auf vielen Gebieten bewährt. Die Herstellung derartiger Schaumstoffe erfolgt durch Aufschäumen von mit Treibmitteln imprägnierten Polystyrolpartikeln und das nachfolgende Verschweißen der so hergestellten Schaumpartikel zu Formkörpern. Ein wesentliches Einsatzgebiet ist die Wärmedämmung im Bauwesen.

Bei vielen Anwendungen von Schaumstoffen, insbesondere im Bauwesen, wird gefordert, daß die Schaumstoffe selbstverlöschend sind. Es ist zwar bekannt, daß dies durch Zusatz von Flammschutz-

20 mitteln, z.B. von Bromverbindungen erreicht werden kann; ob ein Schaumstoff einen bestimmten Brandtest besteht, hängt jedoch von verschiedenen Faktoren, wie Zusammensetzung und Dichte des Schaumstoffs, Art und Menge des Flammschutzmittels, sowie Art und Menge weiterer Zusatzstoffe ab.

25

- Die zur Wärmedämmung eingesetzten Schaumstoffplatten aus Polystyrolpartikelschaum haben zumeist Dichten von mindestens 30 g/l, da bei diesen Dichten die Wärmeleitfähigkeit des Polystyrolpartikelschaums ein Minimum aufweist. Aus Gründen der Materialeinspa-
- 30 rung wäre es wünschenswert, Schaumstoffplatten mit geringeren Dichten, insbesondere ≤ 15 g/l, zur Wärmeisolation einzusetzen. Die Herstellung derartiger Schaumstoffe ist technisch kein Problem. Derartige Schaumstoffplatten mit geringerer Dichte weisen jedoch eine drastisch verschlechterte Wärmedämmfähigkeit auf, so
- 35 daß sie die Anforderungen der Wärmeleitklasse 035 (DIN 18 164, Teil 1) nicht erfüllen.

Nun ist es bekannt, die Wärmeleitfähigkeit von Schaumstoffen durch Einbau von athermanen Materialien, wie Ruß, Metalloxiden, 40 Metallpulver oder Farbstoffpigmenten, zu vermindern.

So werden in EP-A 372 343 Polystyrolschaumstoffe beschrieben, die 1 bis 25 Gew.-% Ruß enthalten. Der Ruß hat eine Partikelgröße von 10 bis 100 nm und eine Oberfläche von 10 bis 1500 m²/g. Die dort beschriebenen Polystyrolschaumstoffe werden vorwiegend nach dem

Extrusionsverfahren hergestellt und weisen vorzugsweise eine Dichte von 32 - 40 g/l, wie sie für diese Schäume typisch ist,

2

auf. Der Zusatz von Flammschutzmitteln wird zwar erwähnt; die in den Beispielen beschriebenen Polystyrol-Partikelschaumstoffe mit einem Gehalt von 1,7 Gew.-% Hexabromcyclododecan bestehen jedoch den Brandtest B2 nach DIN 4102) nicht.

5

In WO 94/13721 werden ähnliche Schäume beschrieben, wobei die Größe der Rußpartikel > 150 nm ist.

- In EP-A 620 246 werden Formkörper aus Polystyrol-Partikelschaum beschrieben, die ein partikelförmiges athermanes Material, insbesondere Ruß, daneben aber auch Graphit, enthalten. Die Dichte der Formkörper liegt unter 20 g/l. Bevorzugt erfolgt das Einarbeiten der Partikel in die Formkörper durch Oberflächenbeschichtung der vorgeschäumten Polystyrolperlen oder durch Einbetten in
- das noch nicht aufgeschäumte Polystyrol-Granulat. Diese Verteilung der Partikel an der Oberfläche führt jedoch zu einer starken Verschlechterung der Verschweißung der vorgeschäumten Perlen und folglich zu Schaumstoffen geringer Güte, außerdem kann es zu einem Abrieb von der Oberfläche des Formkörpers kommen. Die
- 20 Partikel sind in beiden Fällen jedenfalls nicht homogen im Innern der Polystyrolteilchen verteilt; ein Zusatz von Flammschutzmitteln ist nicht beschrieben.
- Ein ähnliches Verfahren beschreibt die GB-A 1 588 314, wonach an-25 tistatische Polystyrolschaumstoffe durch Beschichten von ungeschäumten oder vorgeschäumten Partikeln mit einer Graphit-Suspension hergestellt werden.
- Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Graphitpartikel enthal30 tende expandierbare Styrolpolymerisate bereitzustellen, die zu
 Polystyrolpartikelschäumen sowohl mit niedriger Dichte als auch
 mit niedriger Wärmeleitfähigkeit verarbeitet werden können, welche gute Verarbeitungseigenschaften, gute physikalische Eigenschaften und insbesondere sehr gute Brandschutzeigenschaften auf35 weisen.

Die Aufgabe wurde gelöst durch teilchenförmige, expandierbare Styrolpolymerisate, die Graphitpartikel in homogener Verteilung enthalten und zu Schaumstoffen mit einer Dichte von < 35 g/l ver- arbeitet werden können, welche vorzugsweise selbstverlöschend sind und den Brandtest B2 (nach DIN 4102) bestehen.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Verfahren zur Herstellung der expandierbaren Styrolpolymerisate sowie die aus ihnen herge45 stellten Polystyrol-Partikelschäume.

3

Unter expandierbaren Styrolpolymerisaten werden Treibmittel enthaltende Styrolpolymerisate verstanden.

Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisate enthalten 5 als Polymermatrix insbesondere Homopolystyrol oder Styrolcopolymerisate mit bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polymeren, an ethylenisch ungesättigten Comonomeren, insbesondere Alkylstyrole, Divinylbenzol, Acrylnitril oder α -Methylstyrol. Auch Blends aus Polystyrol und anderen Polymeren, insbesondere α -Mit Kautschuk und Polyphenylenether sind möglich.

Die Styrolpolymerisate können die üblichen und bekannten Hilfsmittel und Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Flammschutzmittel, Keimbildner, UV-Stabilisatoren, Kettenüberträger, Treib15 mittel, Weichmacher, Pigmente und Antioxidantien.

Die expandierbaren Partikel werden mit den üblichen und bekannten Beschichtungsmitteln beschichtet, beispielsweise Metallstearaten, Glycerinestern und feinteiligen Silikaten.

20

Die Partikelgröße liegt bevorzugt im Bereich von 0,2 - 2 mm.

Der eingesetzte Graphit hat vorzugsweise eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 50 µm, insbesondere von 2,5 bis 12 µm, ein Schüttzes gewicht von 100 bis 500 g/l und eine spezifische Oberfläche von 5 bis 20 m³/g. Es kann Naturgraphit oder gemahlener synthetischer Graphit eingesetzt werden. Die Graphitpartikel sind im Styrolpolymerisat vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 2 bis 8 Gew.-% enthalten. Überraschenderweise hat 30 sich gezeigt, daß Graphitpartikel selbst in Mengen von weniger als 0,5 Gew.-% wirksam sind.

Ein Problem bei der Verwendung von Graphitpartikeln besteht in der leichten Brennbarkeit der Graphitpartikel enthaltenden Poly35 styrolpartikelschaumstoffe. So war es bislang nicht möglich, mit Graphit enthaltenden Polystyrolschaumstoffen die für den Einsatz im Bauwesen notwendigen Brandtests (Bl und B2 nach DIN 4102) zu bestehen.

- 40 Zur Behebung dieses Mangels werden in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung den expandierbaren Styrolpolymerisaten
 Flammschutzmittel, insbesondere solche auf Basis organischer
 Bromverbindungen, zugesetzt. Der Zusatz der Bromverbindung (ohne
 Synergist) sollte in einer Menge von mehr als 3 Gew.-%, bezogen
- 45 auf das Gewicht der expandierbaren Styrolpolymerisate, erfolgen. Mit der üblichen Menge Flammschutzmittel wird B1 und B2 verfehlt.

4

Die organischen Bromverbindungen sollen einen Bromgehalt von ≥ 70 Gew.-% aufweisen.

Überraschenderweise führt diese Menge an Flammschutzmitteln zu 5 keinerlei Beeinträchtigung der mechanischen Kennwerte der Ruß enthaltenden Polystyrolpartikelschaumstoffe.

Insbesondere geeignet sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Bromverbindungen, wie Hexabromcyclododecan, Pentabrommonochlorcyclohexan, Pentabromphenylallylether.

Die Wirkung der bromhaltigen Flammschutzmittel wird durch Zusatz von C-C- oder O-O-labilen organischen Verbindungen erheblich verbessert. Beispiele geeigneter Flammschutzsynergisten sind Dicumyl und Dicumylperoxid. Eine bevorzugte Kombination besteht aus 0,6 bis 5 Gew.-% organischer Bromverbindung und 0,1 bis 1,0 Gew.-% der C-C- oder O-O-labilen organischen Verbindung.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen expandierbaren Styrol-20 polymerisate kann nach unterschiedlichen Verfahren erfolgen.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform vermischt man die Graphitpartikel mit einer Schmelze des Styrolpolymerisates, vorzugsweise in einem Extruder. Dabei wird gleichzeitig das Treibmittel in die

- 25 Schmelze zudosiert. Man kann die Graphitpartikel auch in eine Schmelze von treibmittelhaltigem Styrolpolymerisat einarbeiten, wobei zweckmäßigerweise ausgesiebte Randfraktionen eines Perlspektrums von bei einer Suspensionspolymerisation entstandenen treibmittelhaltigen Polystyrolperlen eingesetzt werden. Die
- 30 Treibmittel und Graphitpartikel enthaltende Polystyrolschmelze wird ausgepreßt und zu treibmittelhaltigem Granulat zerkleinert. Da Graphit stark nukleierend wirkt, sollte nach dem Auspressen unter Druck rasch abgekühlt werden, um ein Aufschäumen zu vermeiden. Man führt daher zweckmäßigerweise eine Unterwassergranulie-

35 rung unter Druck durch.

Es ist auch möglich, den Graphitpartikel enthaltenden Styrolpolymerisaten das Treibmittel in einem gesonderten Verfahrenschritt zuzusetzen. Hierbei werden die Granulate dann vorzugsweise in wäßriger Suspension mit dem Treibmittel imprägniert.

In allen drei Fällen kann man die feinteiligen Graphitpartikel direkt der Polystyrolschmelze zusetzen. Man kann die Graphitpartikel auch in Form eines Konzentrats in Polystyrol der Schmelze zusetzen. Bevorzugt werden aber Polystyrolgranulat und Graphit-

5

partikel zusammen in einen Extruder eingegeben, das Polystyrol aufgeschmolzen und mit dem Graphit vermischt.

Es ist grundsätzlich auch möglich, die Graphitpartikel bereits im 5 Verlauf der Suspensionspolymerisation zu inkorporieren. Sie können hierbei vor der Suspendierung dem monomeren Styrol zugesetzt oder im Verlaufe, bevorzugt während der ersten Hälfte des Polymerisationszyklus, dem Reaktionsansatz zugefügt werden. Das Treibmittel wird bevorzugt im Verlaufe der Polymerisation zugegeben,

- 10 es kann jedoch auch hinterher dem Styrolpolymerisat einverleibt werden. Dabei hat es sich gezeigt, daß es für die Stabilität der Suspension günstig ist, wenn bei Beginn der Suspensionspolymerisation eine Lösung von Polystyrol (bzw. einem entsprechenden Styrolcopolymerisat) in Styrol (bzw. der Mischung von Styrol mit
- 15 Comonomeren) vorliegt. Bevorzugt geht man dabei von einer 0,5 bis 30, insbesondere 5 bis 20 gew.-%igen Lösung von Polystyrol in Styrol aus. Man kann dabei frisches Polystyrol in Monomeren auflösen, zweckmäßigerweise setzt man aber sogenannte Randfraktionen ein, die bei der Auftrennung des bei der Herstellung von
- expandierbarem Polystyrol anfallenden Perlspektrums als zu große oder zu kleine Perlen ausgesiebt werden. In der Praxis haben derartige nicht verwertbare Randfraktionen Durchmesser von größer als 2,0 mm bzw. kleiner als 0,2 mm. Auch Polystyrol-Recyclat und Schaumpolystyrol-Recyclat können eingesetzt werden. Eine andere
- 25 Möglichkeit besteht darin, daß man Styrol in Substanz bis zu einem Umsatz von 0,5 bis 70 % vorpolymerisiert und das Vorpolymerisat zusammen mit den Graphitpartikeln in der wässrigen Phase supendiert und auspolymerisiert.
- 30 Das Treibmittel wird in den üblichen Mengen von etwa 3 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymeren, zugesetzt. Als Treibmittel eingesetzt werden üblicherweise aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 10, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen.

35

Die erfindungsgemäßen expandierbaren, Ruß enthaltenden Styrol-polymerisate können zu Polystyrolschaumstoffen mit Dichten von 5-35 g/l, bevorzugt von 8 bis 25 g/l und insbesondere von 10-15 g/l, verarbeitet werden.

40

Hierzu werden die expandierbaren Partikel vorgeschäumt. Dies geschieht zumeist durch Erwärmen der Partikel mit Wasserdampf in sogenannten Vorschäumern.

6

Die so vorgeschäumten Partikel werden danach zu Formkörpern verschweißt. Hierzu werden die vorgeschäumten Partikel in nicht gasdicht schließende Formen gebracht und mit Wasserdampf beaufschlagt. Nach Abkühlen können die Formteile entnommen werden.

5

Ein weiterer überraschender Effekt des Zusatzes von Graphitpartikeln besteht darin, daß dadurch die Kühlzeit beim Entformen von verschweißten Schaumstoffblöcken verringert werden kann. So führt beispielsweise ein Zusatz von 0,5 bis 5 Gew.-% Graphit zu einer 10 Verkürzung der Kühlzeit von 10 bis 90 %.

40

Die aus den erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisaten hergestellten Schaumstoffe zeichnen sich durch eine hervorragende Wärmeisolierung aus. Dieser Effekt zeigt sich besonders deutlich

- 15 bei niedrigen Dichten. So konnte durch Zusatz von 2 Gew.-% Graphit zu einem expandierbaren Styrolpolymerisat mit einer Dichte des Schaumstoffs von 10 g/l die Wärmeleitfähigkeit von 44 mW/m·K auf unter 35 mW/m·K gesenkt werden.
- 20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polystyrolpartikelschaumstoffe mit einer Dichte von < 35 g/l, die in homogener Verteilung 0,05 bis 25 Gew.-% Graphitpartikel enthalten, deren Wärmeleitfähigkeit soweit erniedrigt ist, daß sie den Anforderungen der Wärmeleitklasse 035 (nach DIN 18 164, Teil 1, Tabelle 4) genügen, und die vorzugsweise selbstverlöschend sind und den Brandtest B2 (nach DIN 4102) erfüllen.

Durch die Möglichkeit, bei gleicher Wärmeleitfähigkeit die Dichte der Styrolpolymerisate deutlich zu verringern, lassen sich Mate30 rialeinsparungen realisieren. Da im Vergleich mit herkömmlichen expandierbaren Styrolpolymerisaten die gleiche Wärmedämmung mit wesentlich geringeren Schüttdichten erreicht werden kann, können mit dem erfindungsgemäß hergestellten expandierbaren Polystyrolpartikeln dünnere Schaumstoffplatten eingesetzt werden, was eine Raumeinsparung ermöglicht.

Überraschenderweise lassen sich die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisate völlig problemlos zu Schaumstoffen geringer Dichte verarbeiten. Es kommt weder zu Treibmittelverlusten 40 noch zu Störungen der Zellstruktur der Schaumstoffe, obwohl der Fachmann annehmen mußte, daß der Graphit als Keimbildner wirkt

- Fachmann annehmen mußte, daß der Graphit als Keimbildner wirkt und zu einer unerwünschten Feinzelligkeit des Schaumes und schlechter Verschweißung führen würde. Außerdem lassen sich trotz des Zusatzes von Graphitpartikeln selbstverlöschende Schaumstoffe
- 45 herstellen, die den Brandtest B2 und in den meisten Fällen auch B1 bestehen.

7

Aufgrund der Einbindung der Graphitpartikel in die Polymermatrix kommt es zu keinem Abrieb des Graphits und somit zu keiner Verschmutzung beim Arbeiten mit solchen Bauteilen.

- 5 Die erfindungsgemäßen Schaumstoffe können zur Wärmedämmung von Gebäuden und Gebäudeteilen, zur thermischen Isolierung von Maschinen und Haushaltsgeräten sowie als Verpackungsmaterialien verwendet werden.
- 10 Die Erfindung soll an nachstehenden Beispielen näher erläutert werden. Die genannten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

15

- In einem druckfesten Rührkessel werden 0,498 kg EPS-Randfraktion in 16,6 kg Styrol gelöst und 16,6 g pulverförmiges Graphit (Graphitwerk Kropfmühl KG, UF2 96/97), d.h. 0,1 % Graphit, bezogen auf die summierte Styrol- und EPS-Menge, homogen suspendiert
- unter Beimischung von 83,0 Dicumylperoxid und 4,15 g Dibenzoylperoxid, sowie 112,033 g Hexabromcyclododecan (HBCD). Die organische Phase wird in 19,3 l vollentsalztes Wasser in einem 50 l Rührkessel eingebracht. Die wäßrige Phase enthält 46,127 g Natriumpyrophosphat und 86,348 g Magnesiumsulfat (Bittersalz).
- 25 Die Suspension wird binnen 140 Minuten auf 80°C erhitzt. Dann werden 2,32 g Emulgator K 30/40 (Bayer AG) zugegeben. Nach weiteren 40 Minuten werden 1330 g Pentan zudosiert und bei 126°C auspolymerisiert.
- 30 Nach dem Abtrennen der wäßrigen Phase erhält man homogen gräulich eingefärbte Perlen mit einem mittleren Durchmesser von 1,18 mm. Die Perlen erreichen nach zweimaligem Vorschäumen mit Wasserdampf ein Litergewicht von 10,0 g. Der Innenwassergehalt ist < 1,5 % und der Reststyrolgehalt < 1000 ppm. Die vorgeschäumten Perlen
- 35 werden mit Wasserdampf zu Schaumstoffblöcken verschweißt. Die Wärmeleitfähigkeit bei einer Dichte von 10 g/l, (Poensgen-Methode), beträgt 42 mW/m·K.

Beispiel 2 (Vergleich)

40

Beispiel 1 wurde wiederholt ohne Zugabe von Graphit. Die Wärmeleitzahl bei einer Dichte von 10 g/l betrug 44 mW/m·K.

Beispiel 3

In einem druckfesten Rührkessel wurde eine Mischung aus 150 Teilen vollentsalztem Wasser, 0,1 Teilen Natriumpyrophosphat, 5 100 Teilen Styrol, 0,45 Teilen Benzoylperoxid, 0,15 Teilen tert.-Butylperbenzoat, sowie 5 Teilen Kropfmühl-Pulvergrahpit UFZ 99.5, 2 Teilen Hexabromcyclododecan (HBCD) und 0,4 Teilen Dicumylperoxid unter Rühren auf 90°C erhitzt.

10 Nach 2 Stunden bei 90°C wurden 4 Teile einer 10 %igen wäßrigen Lösung von Polyvinylpyrrolidon zugegeben.

Dann wurde weitere 2 Stunden bei 90°C gerührt und 7 Teile einer Mischung aus 80 % n-Pentan und 20 % iso-Pentan zugegeben.

15 Anschließend wurde 2 Stunden bei 110°C und schließlich 2 Stunden bei 140°C gerührt.

Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolperlen wurden mit vollentsalztem Wasser gewaschen auf 0,7 - 1,0 mm ausgesiebt und 20 anschließend mit Warmluft getrocknet.

Durch Einwirkung von strömendem Wasserdampf wurden die Perlen vorgeschäumt und nach eintägiger Lagerung durch weitere Behandlung mit Wasserdampf in einer geschlossenen Form zu Schaumstoffblöcken einer Dichte von 15 g/l verschweißt.

Die Messung der Wärmeleitzahlen wurde bei 10° C nach DIN 52612 durchgeführt. Es ergab sich ein Wert von 34 mW/m·K.

30 Beispiel 4

In 17,03 kg Styrol werden 2,55 kg Polystyrol (PS 158 K der BASF) gelöst und 196 g pulverförmiges Graphit (Graphitwerk Kropfmühle KG, UF2 96/97), d.h. 6 % Graphit bezogen auf die summierte

- 35 Styrol- und Polystyrolmenge, homogen suspendiert unter Beimischung von 59,6 g Dicumylperoxid und 20,4 g Dibenzoylperoxid. Die organische Phase wird in 19,5 l vollentsalztes Wasser in einem 50 l Rührkessel eingebracht. Die wäßrige Phase enthält 69,8 g Natriumpyrophosphat und 129,5 g Magnesiumsulfat. Man dosiert
- 40 195,8 g Pentan zur Suspension, welche dann auf 80 °C erhitzt wird. Nach 140 Minuten wird 3,51 g Emulgator K 30/40 (Bayer AG) zugeben. Nach weiteren 30 Minuten wird 1175,1 g Pentan nachdosiert und bei 134 °C auspolymerisiert. Nach dem Abtrennen der wäßrigen Phase erhält man homogen dunkel eingefärbte Perlen mit einem
- 45 mittleren Durchmesser von 0,82 mm. Die Perlen lassen sich mit Wasserdampf auf ein Litergewicht von 10,2 g nach 3 Minuten schäu-

9

men. Die Messung der Wärmeleitzahl wurde an Schaumstoffblöcken bei $10\,\,^{\circ}\text{C}$ nach DIN 52 612 durchgeführt. Ergebnis siehe Tabelle 1.

Beispiel 5

5

Beispiel 4 wurde wiederholt mit 4 % Graphit.

Beispiel 6

10 Beispiel 4 wurde wiederholt mit 2 % Graphit.

Beispiel 7

Beispiel 4 wurde wiederholt mit 1 % Graphit.

15

Beispiel 8

Beispiel 4 wurde wiederholt mit 0,5 % Graphit.

20 Beispiel 9

Beispiel 4 wurde wiederholt mit 0,2 % Graphit.

Beispiel 10 (Vergleich)

25

Beispiel 4 wurde ohne Zusatz von Graphit durchgeführt.

Tabelle 1

30

30	Beispiel	Graphit %	Dichte g/l	Wärmeleitzahl mW/m·K
	4	6	10,2	32
	5	4	10,0	33
35	6	2	10,5	35
	7	1	10,8	36
	8	0,5	10,2	38
	9	0,2	10,0	40
40 L	10	_	10,2	44

Beispiel 11

Beispiel 4 wurde wiederholt, wobei als Flammschutzmittelsystem

45 127 g Hexabromcyclododecan und 85 g Dicumyl zugesetzt wurden. Die
Polymerisation wurde bei 125°C durchgeführt. Es ergab sich eine

10

Wärmeleitzahl von 34 mW/m \cdot K. Die Brandschutzklasse B 2 wurde erreicht.

Beispiel 12 bis 14

5

Polystyrol mit einem mittleren Molekulargewicht (M_W) von 220000 (PS 148 H BASF) und einem Gehalt an 2,1 % HBCD und 0,42 % Dicumyl wurde unter Zusatz der in Tabelle 1 angegebenen Mengen an Graphit als 20%iger batch in Polystyrol in einem beheizten Zweiwellen-

- 10 extruder bei 180°C plastifiziert und durch eine Düsenplatte von 1 mm Durchmesser gepreßt. Die Stränge wurden in einem Wasserbad zum Erstarren gebracht und anschließend mittels rotierender Messer auf eine Teilchengröße von 2x2x2 mm granuliert.
- 15 6000 g dieses Granulats wurden zusammen mit 21300 g vollentsalztem Wasser, 76 g Natriumpyrophosphat, 155 g Magnesiumsulfat-Heptahydrat und 50 g einer 40 %igen Lösung eines Alkylenbenzolsulfonates (Mersolat K 30, Bayer AG) in einen 50 l fassenden Rührkessel gegeben.

20

- Dieser wurde verschlossen und unter Rühren bei 250 Upm auf 120°C aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden während einer Dauer von 15 Minuten 500 g eines Gemisches aus 80 % n-Pentan und 20 % iso-Pentan in den Kessel gedrückt und weitere 6 Stunden bei
- 25 120°C gerührt. Die erhaltenen expandierbaren Perlen wurden gewaschen, gesiebt auf 0,7 1 mm, getrocknet und zu Schaumstoffblöcken verarbeitet. Bei einer Dichte von 10,1 g/l ergab sich eine Wärmeleitzahl von 32 mW/m·K. Der B2-Test wurde bestanden.
- 30 Im Beispiel 13 wurde das Flammschutzmittel weggelassen. Der B2-Test wurde nicht bestanden.

Im Vergleichsbeispiel 14 wurde der Graphit weggelassen. Die Wärmeleitzahl betrug 43 mW/m·K.

35

Beispiele 15 bis 18

Zu aufgeschmolzenem Polystyrol mit einem mittleren Molekulargewicht (M_{w}) von 220000 und einem Gehalt von 2,1 % HBCD und 0,42 %

- 40 Dicumyl wurden in einem beheizten Zweischneckenextruder bei einer Massetemperatur von etwa 160°C 2 % Graphit sowie 5,0 % einer Mischung aus 80 % n-Pentan und 20 % iso-Pentan zudosiert. Die homogenisierte Mischung wurde bei einer Massetemperatur von 180°C durch eine Düsenplatte von 0,8 mm Düsendurchmesser gepreßt. An
- 45 die Düsenplatte war ein Unterwassergranulator angebaut. Mittels eines rotierenden Messers wurde bei 5 bar Druck die austretende

11

Schmelze granuliert. Es wurden Perlen mit einem Durchmesser von 1,5 mm erhalten.

In Beispiel 15 wurde auf eine Dichte von 10,3 g/l, in Beispiel 16 5 (bei kürzerer Bedampfungsdauer) auf eine Dichte von 15 g/l geschäumt. Die Wärmeleitzahlen betrugen 34 bzw. 32 mW/m·K. Der B2-Test wurde jeweils bestanden.

In Beispiel 17 wurde das Flammschutzmittel weggelassen, in 10 Vergleichsbeispiel 18 auch der Graphit.

Die Wärmeleitzahlen betrugen 34 bzw. 44 mW/m·K. Der B2-Test wurde jeweils nicht bestanden.

15 Beispiel 19

Polystyrol PS 158 K (BASF AG) wurde zusammen mit 2 % Graphit, 1,4 % HBCD sowie 0,7 % Dicumyl in einen Zweischnecken-Extruder (ZSK 53) dosiert. Zu der Schmelze im Extruder wurden zusätzlich 20 noch 5 % Pentan zugemischt. Die aus der Extruderdüse austretende Schmelze wurde mittels eines Unterwassergranulators der Firma Gala (USA) granuliert. Die Granulierung wurde unter 5 bar Druck durchgeführt. Dieser Druck wurde über eine Drossel (Schlauch mit 50 m Länge) erzielt, die zwischen Granulierung und Trockner eingebaut war. Es wurde perlförmiges schwarzes Granulat erhalten mit einem mittleren Durchmesser von etwa 1,5 mm. Durch Aufschäumen und Versintern der Schaumpartikel hergestellte Formteile besaßen bei einer Dichte von 13 g/l eine Wärmeleitfähigkeit von 35 mW/m·K.

30 Vergleichsbeispiel 20 Oberflächenbeschichtung mit Graphit

In einem Mischaggregat wurden vorgeschäumte EPS-Perlen mit 2,0 % Graphit versetzt. Es zeigte sich eine unvollständige Beschichtung und ungleichmäßige Verteilung des Graphits auf der Perlenoberfläche. Bei der Weiterverarbeitung wurde ein starker Abrieb des Graphits von der Perlenoberfläche beobachtet. Durch den Einsatz von Bindemitteln (Glyzerinstearat, Weißöl) konnte keine qualitative Verbesserung der Beschichtungsergebnisse erreicht werden. Die 40 Verschweißung der Formteile war unbefriedigend.

12

Patentansprüche

- Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate, die zu
 Schaumstoffen mit einer Dichte von ≤ 35 g/l verarbeitet werden können, dadurch gekennzeichnet, daß sie Graphitpartikel in homogener Verteilung enthalten.
- 2. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,05 bis 25 Gew.-% Graphitpartikel enthalten.
- 3. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2 bis 8 Gew.-% Graphit enthalten.
 - 4. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Graphit eine Partikelgröße von 2,5 bis 12 μm aufweist.

20

- 5. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine organische Bromverbindung mit einem Bromgehalt von ≥ 70 Gew.-% als Flammschutzmittel enthalten und zu selbstverlöschenden Schaumstoffen verarbeitet werden können, die den Brandtest B2 (nach DIN 4102) bestehen.
- 6. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,6 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, einer organischen Bromverbindung mit einem Bromgehalt von ≥ 70 Gew.-% als Flammschutzmittel und 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, einer C-C-oder O-O-labilen organischen Verbindung als Flammschutzsynergist enthalten.

35

40

- 7. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Bromverbindung ausgewählt ist aus bromierten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Verbindungen, vorzugsweise Hexabromcyclododecan, Pentabrommonochlorcyclohexan oder Pentabromphenylallylether.
- 8. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Flammschutzsynergist Dicumyl oder Dicumylperoxid ist.

13

Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach An-9. spruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Treibmittel 3 bis 10 Gew.-% eines Kohlenwasserstoffs mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen enthalten.

5

10

15

10. Verfahren zur Herstellung der expandierbaren Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Extruder Graphitpartikel und Treibmittel mit geschmolzenem Polystyrol vermischt werden, und danach die Schmelze ausgepreßt, abgekühlt und granuliert wird.

11. Verfahren zur Herstellung der expandierbaren Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Extruder Graphitpartikel mit geschmolzenem, treibmittelhaltigem Polystyrol vermischt werden, und danach die Schmelze ausgepreßt, abgekühlt und granuliert wird.

- 12. Verfahren zur Herstellung der expandierbaren Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in 20 einem Extruder Graphitpartikel mit geschmolzenem Polystyrol vermischt, die Schmelze danach ausgepreßt, abgekühlt und granuliert und das Granulat in wäßriger Suspension mit Treibmittel nachimprägniert wird.
- 25 13. Verfahren zur Herstellung von Polystyrolschaumstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß Rußpartikel enthaltende expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1 auf eine Dichte von ≤ 35 g/l aufgeschäumt werden.
- 30 14. Polystyrolpartikelschaumstoffe einer Dichte von \leq 35 g/l, dadurch gekennzeichnet, daß sie in homogener Verteilung 0,05 bis 25 Gew.-% Graphitpartikel enthalten, und daß ihre Wärmeleitfähigkeit so weit erniedrigt ist, daß sie den Anforderungen der Wärmeleitklasse 035 (nach DIN 18164), Teil 1, Tab. 4) 35 genügen.
- - 15. Polystyrolpartikelschaumstoffe mit einer Dichte von \leq 35 g/l, enthaltend - jeweils bezogen auf das Polymere -
- 40 bis 25 Gew.-% Graphitpartikel, 0,6 bis 5 Gew.-% einer organischen Bromverbindung mit einem Bromgehalt von ≥ 70 Gew.-%, 0,1 bis 1,0 Gew.-% einer C-C- oder O-O-labilen Verbindung,
- dadurch gekennzeichnet, daß sie selbstverlöschend sind und 45 den Brandtest B 2 (nach DIN 4102) erfüllen, und daß ihre Wärmeleitfähigkeit so weit erniedrigt ist, daß sie den Anforde-

rungen der Wärmeleitklasse 035 (nach DIN 18 164, Teil 1, Tab. 4) genügen.

- 16. Verwendung der Polystyrolpartikelschaumstoffe nach den Ansprüchen 14 und 15 zur Wärmedämmung von Gebäuden und Gebäudeteilen.
- 17. Verwendung der Polystyrolpartikelschaumstoffe nach den Ansprüchen 14 und 15 zur thermischen Isolierung von Maschinen und Haushaltsgeräten.
 - 18. Verwendung der Polystyrolpartikelschaumstoffe nach den Ansprüchen 14 und 15 als Verpackungsmaterialien.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No PCT/EP 97/02458

A. CLASSIF IPC 6	CO8J9/16 CO8J9/00 CO8J9/14	//(cosj9/16,cosL25	:04)
		s- 4·	0.
	International Patent Classification (IPC) or to both national classificati	on and IPC	
	SEARCHED cumentation searched (classification system followed by classification	symbols)	
IPC 6	C08J		
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that suc	th documents are included in the fields seal	ched
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data base	and, where practical, search terms used)	
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category '	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relev	ant passages	Relevant to claim No.
E	WO 97 45477 A (BASE AG ; HAHN KLAU!	· 1	1-18
	LAMPRECHT JOSEF (DE); WASSMER KARI 4 December 1997	L HEINZ)	
	see the whole document		
		1 0 - 1 - 1	1 10
X	WO 96 34039 A (DOW CHEMICAL CO) 3	October	1-18
	see claims 1,4,12,17		
		10.1	1 5 7
X	EP 0 372 343 A (DOW CHEMICAL CO) 1990	13 June	1-5,7, 9-14,
	cited in the application		16-18
	see the whole document		
l x	GB 1 048 865 A (HOLL & AL.) 23 No	vember	1-4
^	1966	V CIND C I	•
	see page 2, line 111-114		
	see claims 1-4,6,9,10,16		
	_	/	
V Fuet	ther documents are listed in the continuation of box C.	Y Patent family members are listed in	anney
		A defit fairing members are listed in	Turnes.
3 Special ca	ategories of cited documents :	"T" later document published after the inter or priority date and not in conflict with	
	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	cited to understand the principle or the invention	eory underlying the
"E" earlier filing	document but published on or after the international date	"X" document of particular relevance; the c cannot be considered novel or cannot	laimed invention be considered to
which	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another	involve an inventive step when the do- "Y" document of particular relevance; the c	cument is taken alone
ł.	on or other special reason (as specified) nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve an involve a	ventive step when the ire other such docu-
1	means lient published prior to the international filing date but	ments, such combination being obviou in the art.	us to a person skilled
	than the priority date claimed	"&" document member of the same patent	<u></u>
Date of the	e actual completion of theinternational search	Date of mailing of the international sea	rcn report
2	29 January 1998	05/02/1998	
Name and	mailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040. Tx. 31 651 epo nl.		
	Fax: (+31-70) 340-2040. Tx: 31 051 9po fil.	Oudot, R	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

anal Application No Inter PCT/EP 97/02458

DE 296 16 361 U (BASF AG) 7 November 1996 see page 2, line 14-23 see claims	Relevant to claim No
see page 2, line 14-23 see claims	
DE 296 16 362 U (BASF AG) 7 November 1996 see claims	1-9
CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 106, no. 8, 23 February 1987 Columbus, Ohio, US; abstract no. 50820, MISHIMA, SEIZO ET AL: "Carbon black-containing polystyrene beads" XP002051838 see abstract å JP 61 171 705 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD., JAPAN)	1-9
	Columbus, Ohio, US; abstract no. 50820, MISHIMA, SEIZO ET AL: "Carbon black-containing polystyrene beads" XP002051838 see abstract & JP 61 171 705 A (HITACHI CHEMICAL CO.,

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

inter. hal Application No PCT/EP 97/02458

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9745477 A	04-12-97	NONE	
WO 9634039 A	31-10-96	US 5679718 A NO 974942 A WO 9634038 A US 5674916 A	21-10-97 24-10-97 31-10-96 07-10-97
EP 0372343 A	13-06-90	AU 4754090 A CA 2003920 A DK 99491 A HU 212985 B JP 4502173 T NO 173658 C WO 9006339 A	26-06-90 25-05-90 23-07-91 28-01-97 16-04-92 12-01-94 14-06-90
GB 1048865 A		BE 651512 A DE 1270279 B DE 1504711 A FR 1404270 A NL 6409343 A,B	20-11-69 05-11-65 18-02-65
DE 29616361 U	07-11-96	NONE	
DE 29616362 U	07-11-96	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr ales Aktenzeichen PCT/EP 97/02458

		PCI/EP 9//	UZ458
A. KLASSIF IPK 6	COSJ9/16 COSJ9/00 COSJ9/14	//(C08J9/16,C08L25	5:04)
Nach der Int	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassit	fikation und derIPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 6	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole C08J)	
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoffgehörende Veröffentlichungen, sowe	eit diese unter die recherchierten Gebiete f	allen
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Nar	ne der Datenbank und evtl. verwendete S	suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie [:]	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe o	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 97 45477 A (BASF AG ;HAHN KLAUS LAMPRECHT JOSEF (DE); WASSMER KARL 4.Dezember 1997 siehe das ganze Dokument	· · ·	1-18
X	WO 96 34039 A (DOW CHEMICAL CO) 31 1996 siehe Ansprüche 1,4,12,17	l.Oktober	1-18
X	EP 0 372 343 A (DOW CHEMICAL CO) : 1990 in der Anmeldung erwähnt	13.Juni	1-5,7, 9-14, 16-18
	siehe das ganze Dokument		
X	GB 1 048 865 A (HOLL & AL.) 23.Nov 1966 siehe Seite 2, Zeile 111-114 siehe Ansprüche 1-4,6,9,10,16	vember	1-4
		/	
1 1 13 1	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentfamilie	
Besonde "A" Veröffe aber "E" alteres Anme "L" Veröffe sche ande soll c ausg	entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist s Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen eldedatum veröffentlicht worden ist entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- inen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden in die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie eführt) fentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,	kann nicht als auf erfinderischer Tätig werden, wenn die Veröffentlichung mi Veröffentlichungen dieser Kategorie ir	nt worden ist und mit der in zum Verständnis des der soder der ihr zugrundeliegenden situng; die beanspruchte Erfindung ichung nicht als neu oder auf achtet werden betrachte Erfindung keit beruhend betrachtet it einer oder mehreren anderen in Verbindung gebracht wird und
"P" Veröff dem	beanspruchten Prioritatsdatum veronentiicht wordert ist	diese Verbindung für einen Fachmant "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselbe	nPatentfamilie ist
	s Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Ro	ecnerchenberichts
	29. Januar 1998	05/02/1998	
Name und	i Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt. P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Bevollmächtigter Bediensteter Oudot, R	

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr rales Aktenzeichen
PCT/EP 97/02458

	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	Betr. Anspruch Nr. 2
Kategorie [:]	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Dett. Alispideli Mi.
A	DE 296 16 361 U (BASF AG) 7.November 1996 siehe Seite 2, Zeile 14-23 siehe Ansprüche	1-9
Α	DE 296 16 362 U (BASF AG) 7.November 1996 siehe Ansprüche	1-9
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 106, no. 8, 23.Februar 1987 Columbus, Ohio, US; abstract no. 50820, MISHIMA, SEIZO ET AL: "Carbon black-containing polystyrene beads" XP002051838 siehe Zusammenfassung & JP 61 171 705 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD., JAPAN)	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung zur selben Patentfamilie gehören

Interi ales Aktenzeichen
PCT/EP 97/02458

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9745477 A	04-12-97	KEINE	
WO 9634039 A	31-10-96	US 5679718 A NO 974942 A WO 9634038 A US 5674916 A	21-10-97 24-10-97 31-10-96 07-10-97
EP 0372343 A	13-06-90	AU 4754090 A CA 2003920 A DK 99491 A HU 212985 B JP 4502173 T NO 173658 C WO 9006339 A	26-06-90 25-05-90 23-07-91 28-01-97 16-04-92 12-01-94 14-06-90
GB 1048865 A		BE 651512 A DE 1270279 B DE 1504711 A FR 1404270 A NL 6409343 A,B	20-11-69 05-11-65 18-02-65
DE 29616361 U	07-11-96	KEINE	
DE 29616362 U	07-11-96	KEINE	